



**University of
Zurich**^{UZH}

**Zurich Open Repository and
Archive**

University of Zurich
Main Library
Strickhofstrasse 39
CH-8057 Zurich
www.zora.uzh.ch

Year: 2012

Mikroben rezyklieren metallhaltige Abfälle

Brandl, Helmut

Abstract: Steigende Rohstoffpreise und die Endlichkeit geogener Ressourcen zwingen die Industrie nach neuen Quellen Ausschau zu halten. Die Rückgewinnung von Wertstoffen aus Abfällen ("Urban Mining") wird deshalb vermehrt an Bedeutung gewinnen. Zur Mobilisierung von Metallen aus den Feststoffen werden auch biologische Methoden in Betracht gezogen, die auf Aktivitäten von Mikroben beruhen.

Posted at the Zurich Open Repository and Archive, University of Zurich
ZORA URL: <https://doi.org/10.5167/uzh-72928>
Journal Article
Published Version

Originally published at:
Brandl, Helmut (2012). Mikroben rezyklieren metallhaltige Abfälle. Umwelt Perspektiven, 4:18-21.

Mikroben rezyklieren metallhaltige Abfälle

Steigende Rohstoffpreise und die Endlichkeit geogener Ressourcen zwingen die Industrie nach neuen Quellen Ausschau zu halten. Die Rückgewinnung von Wertstoffen aus Abfällen («Urban Mining») wird deshalb vermehrt an Bedeutung gewinnen. Zur Mobilisierung von Metallen aus den Feststoffen werden auch biologische Methoden in Betracht gezogen, die auf Aktivitäten von Mikroben beruhen.

VON HELMUT BRANDL



Foto: Urs Jauch, Universität Zürich

Fig. 2.: Acidithiobacillen (ovale Stäbchen in der Mitte des Bildes) wachsen in der Gegenwart von staubförmigen Rückständen aus dem Elektronik-Recycling.

/ minterdisziplinären Überlappungsbereich von Mikrobiologie, Biotechnologie, Geologie, Hydrometallurgie und Verfahrenstechnik ist das Gebiet der «Biohydrometallurgie» anzutreffen (siehe dazu <http://wiki.biominer.skelleftea.se>). Biologische Techniken kommen schon seit Jahrzehnten im Kupfer- und Goldbergbau zum Einsatz [2, 3], wo (meist minderwertige) Erze oder niedergradiges Haldenmaterial biotechnologisch aufbereitet und Metalle durch «biologische Laugung»

Helmut Brandl

PD Dr., Leiter der Arbeitsgruppe «Umweltmikrobiologie und Biotechnologie», Universität Zürich, Institut für Evolutionsbiologie & Umweltwissenschaften, Zürich.

(engl. «bioleaching», «biomining») daraus mobilisiert werden. Viele Mikroorganismen sind durch ihren Stoffwechsel fähig, Mineralien und Metalle aufzulösen und in wasserlösliche Produkte umzuwandeln. Anschliessend erfolgt deren Rückgewinnung mittels geeigneter Methoden wie Elektrolyse, Ausfällung oder Ionenaustausch [1, 24]. Langsam gewinnen biohydro-

18

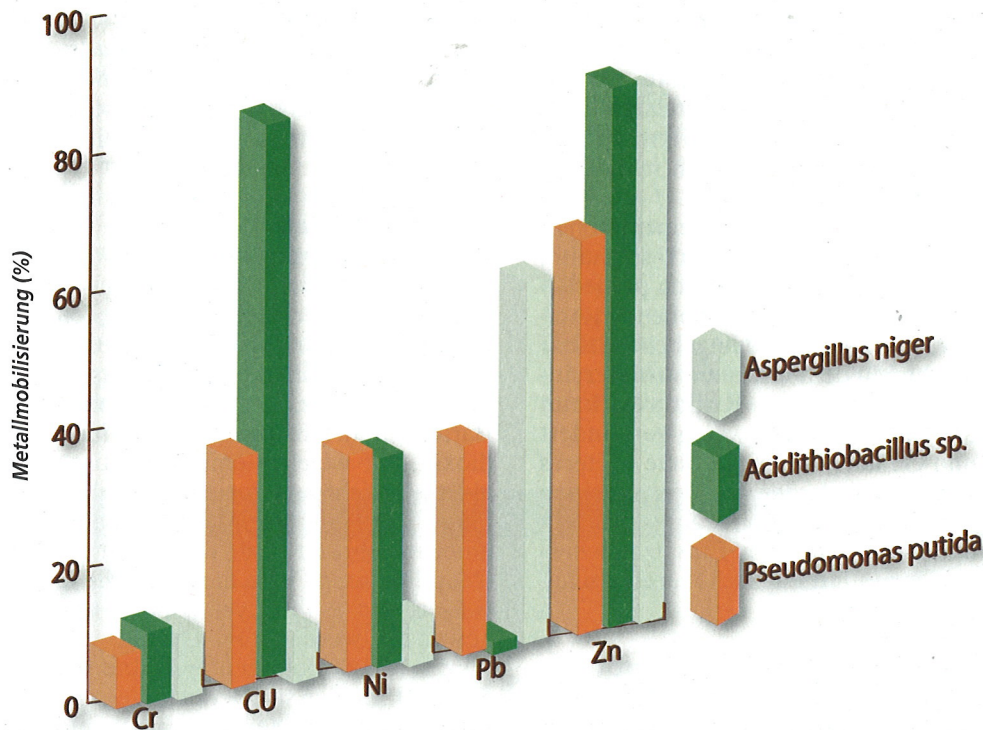


Fig. 1.: Mobilisierung von Metallen (in % des Ausgangsmaterials) aus Elektrofilterasche (20 g/l) aus der Kehrichtverbrennung durch Bakterien (*Pseudomonas putida*, *Acidithiobacillus sp.*) und Pilze (*Aspergillus niger*). *A. niger* benutzt Saccharose als Kohlenstoffquelle, *P. putida* Glucose, während *Acidithiobacillus* auf Schwefelpulver angewiesen ist.

metallurgische Methoden auch für die Aufbereitung von Abfällen als sekundäre Rohstoffe zunehmend an Attraktivität [4, 5].

Die Erhöhung der Effizienz der Ressourcennutzung wird neben einer Reihe anderer Herausforderungen als eines der dringenden Umweltprobleme angesehen [21]. Die ökonomische Entwicklung ist stark mit dem Verbrauch von mineralischen Rohstoffen verknüpft [25]. Praktisch alle Mineralressourcen haben in den letzten Jahrzehnten eine erhöhte Nachfrage erlebt. Zur Minderung von negativen Umwelteinflüssen aufgrund der gesteigerten Nachfrage stehen dabei verstärkte Anstrengungen im Bereich der Wiederverwertung und des Recyclings im Fokus [25]. Von 62 untersuchten Metallen weisen nur 18 Recyclingraten von mehr als 50% auf, nämlich Aluminium, Titan, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Niob, Ruthenium, Palladium, Silber, Zinn, Rhenium, Platin, Gold, Blei [15]. Besonders bei allen Seltenen Erden liegen die derzeitigen Wiederverwertungsraten bei nur 1% oder weniger [15, 23]. Auch bei einer ganzen Reihe von «strategischen» Metallen (= Industriemetalle von hoher wirtschaftlicher Bedeutung) wie Indium, Gallium und Hafnium ist der Anteil der Wiederverwertung kleiner als 1%. Diese finden in Elektronikprodukten wie z.B. Mobiltelefonen eine weite Verbreitung [16].

Mittels Extraktionsverfahren

Die Anlehnung von industriellen Prozessen an natürliche biogeochemische Kreisläufe ist eine wichtige Voraussetzung für eine nachhaltige Entwicklung [20]. Im Speziellen wird gefordert, dass zukünftig biologische Prozesse Eingang in alle «industriellen Tagesordnungen» finden [20]. Im Bereich Abfälle und deren Wiederverwertung besitzt die prozess-integrierte Biotechnologie ein grosses Potenzial, was z.B. bereits beim Kompostieren oder bei der Produktion von Biogas als Treibstoff erfolgreich genutzt wird. Auch im Recycling von mineralischen und metallischen Komponenten öffnet sich ein weiterer Anwendungsbereich. So könnten feste metallhaltige Abfälle und Rückstände durch mikrobiologische Extraktionsverfahren aufbereitet und als mineralische Sekundärrohstoffe eingesetzt werden.

Biologische Laugungsprozesse basieren auf dem Vermögen von Mikroorganismen, feste mineralische Materialien aufzulösen, wofür hauptsächlich drei Mechanismen verantwortlich sind [5]: (i) *Redoxolyse*. Metalle können mikrobiell oxidiert oder reduziert werden. Je nach Metall und seinem Oxidationszustand wird dabei die Mobilität erhöht. So wandeln Mangan-reduzierende Bakterien festes $Mn(IV)O_2$ zu wasserlöslichem $Mn(II)$ um. Metallisches Quecksilber, $Hg(0)$, kann mikrobiell zu löslichem $Hg(II)$ oxidiert werden. (ii) *Acidolyse*. Dieser Mechanismus

wird auch protonen-induzierte Solubilisierung genannt. Die Ausscheidung von Protonen beeinflusst die Metallmobilität, indem diese an Oberflächen sorbiert werden und sich mit Metall-Ionen austauschen. (iii) *Komplexolyse*, auch als liganden-induzierte Solubilisierung bezeichnet. Mikroorganismen scheiden Komplex- oder Chelatbildner aus, die durch Ligandenaustausch an festen Oberflächen lösliche Metall-Chelate bilden.

Know-how aus Bergbau adaptieren

Eine ganze Reihe von Bakterien sind in der Lage, als Produzenten von anorganischen und organischen Säuren Minerale aufzulösen [1, 3, 18, 22]. Hauptsächlich werden im bakteriellen Stoffwechsel Schwefelsäure bzw. Zitronen- und Gluconsäure gebildet. Im Industriemasstab wird bei der Behandlung von minderwertigen Erzen auf die Aktivität von säureliebenden Bakterien (*Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*) gesetzt, welche Schwefel und reduziertes Eisen (Fe^{2+}) zu Schwefelsäure und Fe^{3+} oxidieren [1, 22]. Diese leben natürlicherweise auf den Gesteinen und müssen nur durch geeignete Bedingungen stimuliert werden. Das Know-how aus dem biologischen Bergbau könnte für die Behandlung von metallhaltigen Abfällen adaptiert werden. Salpetersäure-produzierende Bakterien sind prinzipiell auch zur Mineralauflösung befähigt, sind aber aufgrund ihrer schweren Kultivierbarkeit, ihrem langsamen Wachstum und ihrer pH-Sensitivität kaum für einen industriellen Einsatz geeignet. Organische Säuren (v.a. Zitronen- und Gluconsäure, aber auch Oxal-, Essig-, Wein-, oder Äpfelsäure) tragen sowohl zur acidolytischen Mineralauflösung als auch zur Komplex- oder Chelatbildung bei [13]. Zur Säurebildung ist aber die Zugabe von Kohlenstoffquellen (z.B. Saccharose) nötig, wogegen *Acidithiobacillus* Kohlendioxid als Kohlenstoffquelle verwerten.

Blausäure (Cyanid) stellt einen besonders reaktiven Liganden dar. Cyanid bildet mit verschiedenen Metallen stabile wasserlösliche Komplexe, welche sich sogar chromatographisch auftrennen lassen [12]. Ein Reihe von Bakterien (v.a. *Pseudomonas*-Arten) sind zur Blausäurebildung befähigt, wobei die Aminosäure Glyin als direktes Ausgangsprodukt verwertet wird. Im Gegensatz zu den acidophilen Mikroorganismen sind cyanogene Bakterien im alkalischen pH-Bereich (pH 8 bis 9) besonders effektiv [12].

Sekundärrohstoffe können auch mit Pilzen (z.B. *Aspergillus*, *Penicillium*) behandelt werden [2, 6, 9], wobei

Elemente aus festen Mineralien durch Chelatbildung mit den erwähnten organischen Säuren (v.a. Zitronensäure, Gluconsäure) freigesetzt werden. Auch hier ist die Zugabe einer organischen Kohlenstoffquelle nötig. Schwefelsäure- oder salpetersäure-bildende Pilze sind nicht bekannt. Pilze können aber auch Cyanid bilden, welches Metalle in wasserlösliche Komplexe umwandelt.

Metallhaltige Rückstände als Sekundärrohstoffe

Viele feste Abfälle, industrielle Reststoffe und Rückstände weisen oft hohe Metallgehalte auf, welche über denjenigen von Erzen liegen und eine wirtschaftliche Wiedergewinnung sinnvoll erscheinen lassen, z.B. Zink und Nickel in Flugaschen aus der Kehrichtverbrennung, Kupfer im Elektro-Schrott, Kobalt und Wolfram in Schleifstäuben aus der Maschinenindustrie, Nickel im Galvanik-Schlamm, Platin in Auto-Katalysatoren (Tab. 1).

Fallbeispiel «Elektrofilterasche aus der Kehrichtverbrennung»

Unter Zugabe von verschiedenen Bakterien- und Pilzstämmen wurden Suspensionen von Elektrofilterasche (20 g/l) aufbereitet [2, 8, 17]. Bedingt durch die thermische Behandlung lagen alle Elemente als Oxide vor. Kupfer und Zink werden durch die mikrobiellen Aktivitäten zu 80 bis 90% aufgelöst (Fig. 1). Eine aus Klärschlamm angereicherte *Acidithiobacillus*-Mischkultur scheint besonders für die Mobilisierung von Kupfer (als Kupfersulfat) geeignet [17]. Blei wird beim Einsatz von *Acidithiobacillen* nur zu einem sehr geringen Teil in Lösung gebracht,

weil es als Bleisulfat nur sehr schlecht wasserlöslich ist und ausfällt. *Aspergillus niger* bietet sich deshalb für die Mobilisierung von Blei an. Chrom wird von allen verwendeten Mikroorganismen aus Flugasche kaum in Lösung gebracht.

Eine Suspension mit einem hohen Anteil Flugasche ist stark salzhaltig und weist einen alkalischen pH (>10) auf, was sie für die säureliebenden *Acidithiobacillen* nur bedingt behandelbar macht. Mit dem Einsatz von hintereinandergeschalteten Reaktoren kann dieses Problem ein wenig vermindert und Gehalte von 50 g/l ohne weiteres verarbeitet werden [8]. Pilze scheinen ein wenig widerstandsfähiger zu sein und ermöglichen den Einsatz von Suspensionen mit einem höheren Aschegehalt [2].

Fallbeispiel «Elektronik-Schrott»

Staub- und pulverförmige Rückstände aus dem Recycling von elektronischen Geräten stellen aufgrund ihrer kleinen Korngrößen ideale Materialien für eine biologische Behandlung dar (Fig. 2). Gehalte an Kupfer, Blei, Nickel und Zink liegen weit über den wirtschaftlichen Grenzgehalten von Erzen (Tab. 1). Wie bei Aschen aus der Kehrichtverbrennung werden auch hier je nach eingesetztem Organismus verschiedene Metalle in Lösung gebracht [6]. Pilze (*Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum*) mobilisieren Aluminium, Blei, Nickel oder Zink zu mehr als 95%, Kupfer und Zinn zu etwa 65% (Tab. 2). *Acidithiobacillen* vermögen Aluminium, Kupfer, Nickel oder Zink in Lösung zu bringen, Blei und Zinn fallen als Bleisulfat bzw. Zinnoxid aus.

Blausäure-bildende Bakterien (z.B. *Chromobacterium violaceum*, *Pseudomonas plecoglossicida*) ermöglichen die Mobilisierung von fast 70% des Goldes aus geschredderten Computer-Leiterplatten als Dicyanoaurat-Komplex [11].

Fallbeispiel «Platin aus Autokatalysatoren»

In einer Vielzahl von chemischen und industriellen Bereichen werden Katalysatoren eingesetzt. Diese bestehen meist aus einem porösen Trägermaterial wie z.B. Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Siliziumoxid oder Titandioxid, auf welches eine katalytisch aktive Schicht aus den Edelmetallen Platin und Rhodium oder auch Palladium aufgebracht wird (Tab. 1). Für das Recycling kann Platin durch Cyanid in wasserlösliches Tetracyanoplatinat umgewandelt werden. Das Cyanid wird durch blausäurebildende Bakterien geliefert. Leider sind jedoch die Ausbeuten bisher ungenügend: Nur ein sehr kleiner Teil (0,2%) des Platins kann mit cyanogenen Mikroorganismen in einem Zeitraum von zwei Wochen als Cyanid-Komplex mobilisiert werden [7]. Grund dafür dürfte die Bildung einer passivierenden Oxidschicht sein, welche die Zugänglichkeit des Cyanids verhindert. Durch eine entsprechende Vorbehandlung könnte allenfalls die Ausbeute erhöht werden.

Fallbeispiel «Kobalt aus Schleifstaub»

Beim Schleifen und Schärfen von Werkzeugen fällt Schleifstaub als Abfall an, der oft hohe Gehalte an verschiedenen Metallen aufweisen kann [26]. So finden sich in einem Kilo-

Rückstand	Quelle	Metallgehalt (g/kg)												Referenz
		Al	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Pt	Sn	V	W	Zn	
Flugasche	Kehrichtverbrennung	68	0.4	–	0.6	0.9	0.1	8	–	6	0.1	–	27	[2]
Schlacke	Kehrichtverbrennung	60	<0.001	–	0.4	1.6	0.1	0.6	–	<0.5	0.09	–	1.9	[18]
Staub	Elektrogeräte-Recycling	237	0.3	0.2	0.7	80	15	20	<0.01	23	<0.05	0.06	26	[6]
Schleifstaub	Maschinenindustrie	181	–	33	31	5.3	3.3	0.4	0	0.5	13	106	0.3	[26]
Schlamm	Galvanik-Industrie	–	–	–	39	24	106	–	–	–	–	–	165	[5]
Erdmaterial ^a	Bergbau	–	0.1	–	0.2	9	0.1	25	–	1.6	–	–	24	[10]
Pulver	Automobil-Katalysator	–	–	–	–	–	–	–	1.1	–	–	–	–	[7]
Gestein	Erz	300	0.1	0.7	20	2	2	4	0.005	1	1	1	3	[19]
Erdmaterial, Boden	«natürlicher» Standort	73	0.0003	0.01	0.1	0.03	0.04	0.02	–	0.01	0.1	0.0001	0.05	[14]

Tab. 1.: Gehalte ausgewählter Metalle in verschiedenen Feststoffen (–, keine Angabe). Als Vergleich sind Werte für natürlichen, nicht metall-kontaminierten Boden und Erz (Bauwürdigkeit, wirtschaftlicher Grenzgehalt; siehe auch www.nwtgeoscience.ca/normin/cutoffs.html) aufgeführt.

^akontaminierte Gartenerde nahe einer Pb/Zn-Mine in Gyöngyösorszi (H)

gramm z.B. etwa 500 g Eisen, 180 g Aluminium, 106 g Wolfram, 37 g Molybdän, 33 g Kobalt, 31 g Chrom und 13 g Vanadium. Der Bodenzpilz *Trichoderma viride* – er ist v.a. auf faulenden Pflanzenresten und Holz zu finden – ist fähig, Blausäure zu bilden. Mit deren Hilfe konnte Kobalt nach drei Wochen als wasserlöslicher Cyanid-Komplex zu etwa 6% aus dem Schleifstaub in Lösung gebracht werden, wobei aber bei höheren Gehalten an Schleifstaub in einer Suspension (100 g/l) die Ausbeute deutlich sank.

Ausblick

Um zukünftig Wiederverwendungsraten von Rohstoffen zu erhöhen und Stoffkreisläufe besser zu schliessen, wird es notwendig sein, vermehrt metallhaltige Abfälle, Konzentrate und Rückstände als sekundäre Rohstoffe zu verwerten. Biologische Verfahren könnten neben chemischen und physikalischen Techniken dazu in Betracht gezogen werden. Sie leisten damit einen Beitrag zu einer nachhaltigen Entwicklung, wo sich Technologien zunehmend an natürliche Kreisläufe anlehnen. Aus

der Sicht der Mikrobiologie stehen eine breite Palette von Bakterien und Pilzen zur Verfügung, die zur Mineralauflösung befähigt sind, aus Sicht der Verfahrenstechnik eine Reihe von Prozessen (z.B. batch, kontinuierliche einstufige, zweistufige Reaktoren), aus Sicht der Metallurgie viele «Zielmetalle» (z.B. Gold, Vanadium, Kobalt) und aus Sicht der Abfallwirtschaft verschiedenste metallhaltige Rückstände. Alle diese Einzelteile gilt es möglichst effizient für ein biotechnologisches «Urban Mining» zu kombinieren. ●

zuge setzte Menge (g/l)					
Organismus	1	5	10	50	100
<i>Acidithiobacillus</i>	–	92	100	88	64
<i>Penicillium</i>	100	27	2	0	0
<i>Aspergillus</i>	80	5	0	0	0

Tab. 2: Biologische Mobilisierung von Nickel (in % des Ausgangsmaterials) aus pulverförmigen Rückständen aus dem Elektronik-Recycling durch Bakterien (Mischkultur *Acidithiobacillus ferrooxidans* / *A. thiooxidans*; 8d, 30°C) und Pilze (*Penicillium simplicissimum*, *Aspergillus niger*; 21d, 30°C) (modifiziert nach [6]).

Literatur

- [1] Bosecker K. (1994) Mikrobielle Laugung (Leaching). In: Präwe P., Faust U., Sittig W., Sukatsch D.A. (Eds.) Handbuch der Biotechnologie. Oldenbourg, München, pp. 835–858
- [2] Bosshard P.P., Bachofen R., Brandl H. (1996) Metal leaching of fly ash from municipal waste incineration by *Aspergillus niger*. Environmental Science and Technology 30: 3066–3070
- [3] Brandl H., Faramarzi M.A. (2006) Applying microbe-metal-interactions for the biotechnological treatment of mineral waste. China Particuology 4: 93–97
- [4] Brandl H. (2001) Microbial leaching of metals. In: Rehm H.J. (ed.) Biotechnology, Vol. 10. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 191–224
- [5] Brandl H. (2002) Metal-microbe-interactions and their biotechnological applications for mineral waste treatment. Recent Research Developments in Microbiology 6: 571–584
- [6] Brandl H., Bosshard R., Wegmann M. (2001) Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. Hydrometallurgy 59: 319–326
- [7] Brandl H., Lehmann S., Faramarzi M.A., Martinelli D. (2008) Biomobilization of silver, gold, and platinum from solid materials by HCN-forming microorganisms. Hydrometallurgy 94: 14–17
- [8] Brombacher C., Bachofen R., Brandl H. (1998) Development of a laboratory-scale leaching plant for metal extraction from fly ash by Thiobacillus strains. Applied and Environmental Microbiology 64 (4): 1237–1241
- [9] Burgstaller W., Schinner F. (1993) Leaching of metals with fungi. Journal of Biotechnology 27: 91–116
- [10] Dobler R., Burri P., Gruiz K., Brandl H., Bachofen R. (2001) Variability in microbial populations in soil highly polluted with heavy metals on the basis of substrate utilization pattern analysis. Journal of Soils and Sediments 1: 151–158.
- [11] Faramarzi M.A., Brandl H. (2006) Formation of water-soluble metal cyanide complexes from solid minerals by *Pseudomonas plecoglossicida*. FEMS Microbiology Letters 259: 47–52
- [12] Faramarzi M.A., Stagars M., Pensini E., Krebs W., Brandl H. (2004) Metal solubilization from metal-containing solid materials by cyanogenic *Chromobacterium violaceum*. Journal of Biotechnology 113 (1–2): 321–326
- [13] Frey B., Rieder S., Brunner I., Plötze M., Koetzsch, Lapanje A., Brandl H., Furrer G. (2010) Weathering-associated bacteria from the Damma glacier forefield: physiological capabilities and impact on granite dissolution. Applied & Environmental Microbiology 76 (14): 4788–4796
- [14] Frink C.R. (1996) A perspective on metals in soils. Journal of Soil Contamination 5: 329–359
- [15] Graedel T.E., Allwood J., Birat J.P., Buchert M., Hagelüken C., Reck B.K., Sibley S.F., Sonnemann G. (2011) What do you know about metal recycling rates? Journal of Industrial Ecology 15: 355–366
- [16] Ingold G. (2011) Alte Handys haben Potenzial. Ecolife 6/11: 46–47
- [17] Krebs W., Bachofen R., Brandl H. (2001) Optimization of metal leaching efficiency of fly ash from municipal solid waste incineration by sulfur oxidizing bacteria. Hydrometallurgy 59 (2–3): 283–290
- [18] Krebs W., Brombacher C., Bosshard P.P., Bachofen R., Brandl H. (1997) Microbial recovery of metals from solids. FEMS Microbiology Review 20: 605–617
- [19] Ludwig C., Hellweg S., Stucki S. (2003) Municipal solid waste management. Springer, Heidelberg.
- [20] OECD (2001) The application of biotechnology to industrial sustainability. OECD Publication Service, Paris
- [21] OECD (2012) Umweltausblick bis 2050. OECD Library, DOI: 10.1787/9789264122246-en
- [22] Rawlings D.E. (Ed.) (1997) Biomining. Springer, Berlin
- [23] Ritter S.K. (2012) Forging a better supply chain. Chemical and Engineering News 90 (26): 12–18
- [24] Rossi G. (1990) Biohydrometallurgy. McGraw-Hill, Hamburg
- [25] UNEP (2011) Assessing mineral resources in society: Metal stocks and recycling rates. UNEP, International Resource Panel, Genf
- [26] Grubenmann A., Brandl H., unveröffentlicht